

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62120494 A

(43) Date of publication of application: 01.06.87

(51) Int. Cl

C25D 11/38**B60K 15/02****B65D 25/14****C23C 22/24****// C23C 28/00**

(21) Application number: 60259588

(22) Date of filing: 19.11.85

(71) Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

(72) Inventor: AOKI TOMOHISA
FUJITA MITSURU
KUSANAGI YOSHIHIRO
HIROSE YUSUKE**(54) RUST PREVENTING STEEL SHEET FOR FUEL TANK****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve the resistance of a vessel for lower alcohol to corrosion by lower alcohol by plating a steel sheet as the base material of the vessel with Al or an Al alloy having a specified composition and by forming a thick chromate film on the resulting Al or Al alloy layer.

CONSTITUTION: One side of an Al killed steel sheet as the material of a vessel for lower alcohol such as methanol or ethanol or the mixture of gasoline with lower alcohol is plated with Al or an Al-(3W13%)Si alloy contg.

one or more among 0.1W1.0% Cr, 0.1W1.0% Mn and 0.1W0.5% Ti as required. A thick chromate film is then formed on the surface of the resulting Al or Al alloy layer by 35W70mg/m² (expressed in terms of Cr). A vessel made of the treated steel sheet has the superior resistance to corrosion by lower alcohol.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫特許公報(B2)

平4-68399

⑬Int.Cl.*

C 25 D 11/38
 C 60 K 15/03
 B 85 D 25/14
 C 23 C 22/24
 28/00

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成4年(1992)11月2日

C 7179-4K
 Z 6540-3E
 B 8417-4K
 B 7217-4K
 8920-3D

B 60 K 15/02

A

発明の数 2 (全5頁)

⑮発明の名称 燃料タンク用防錆鋼板

⑯特願 昭60-259588

⑯公開 昭62-120494

⑯出願 昭60(1985)11月19日

⑯昭62(1987)6月1日

⑰発明者 青木 智久

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰発明者 藤田 充

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰発明者 草薙 芳弘

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰発明者 広瀬 祐輔

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑯出願人 日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑯代理人 弁理士 進藤 满

審査官 鳴井 義夫

1

2

⑰特許請求の範囲

1 少なくとも片面がAIまたはAI-(3~13%) Si系合金で被覆された鋼板の被覆層表面に皮膜量がクロム換算で35~70mg/m²であるクロメート皮膜を形成したことを特徴とする低級アルコールを含む燃料タンク用防錆鋼板。

2 少なくとも片面が0.1~1.0%のCr、0.1~1.0%のMnおよび0.1~0.5%のTiの1種または2種以上を含むAI-(3~13%) Si系合金で被覆された鋼板の被覆層表面に皮膜量がクロム換算で35~70mg/m²であるクロメート皮膜を形成したことを特徴とする低級アルコールを含む燃料タンク用防錆鋼板。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は低級アルコールを含む燃料の貯蔵に使用しても錆が発生しない燃料タンク用防錆鋼板に関する。

(従来技術)

近年メタノールやエタノールなどの低級アルコールは自国で製造でき、しかも安価で燃焼させて有害なガスを生じないことから、自動車用燃料であるガソリンの代替燃料として世界的に注目され、すでにブラジルではニート・エタノール(純エタノール)が自動車用燃料として多用に使用され、またアメリカ合衆国やヨーロッパなどの一部でもメタノールやエタノールをガソリンに混入したアルコール混合ガソリンの使用が実用化されている。

しかしながら低級アルコールやその混合ガソリンを自動車用燃料に使用する場合、燃料タンクが従来のガソリン用のものであると、腐食されてしまうものであつた。

一般に自動車用燃料タンクとしては、燃料によりタンク内面側が腐食され、穴あきが発生したり、燃料循環系統でフィルターの目詰まりを生じさせるような浮遊性の腐食生成物が生じないことおよびタンク外面側が塩害腐食により穴あきが発

生しないことなどの特性が要求されるが、燃料がガソリンの場合、従来このような特性を充たすものとして、ターンシートと称するpb-Sn合金めつき鋼板（特公昭57-61833号）や亜鉛めつき鋼板に厚クロメート処理を施したもの（特公昭53-19981号）が使用されていた。しかしこれらの鋼板は低級アルコールやその混合ガソリンにより腐食されやすく、pb-Sn合金めつき鋼板の場合はpb-Sn合金が浮遊性の腐食生成物を多量に生成し、厚クロメート処理を施した亜鉛めつき鋼板の場合は燃料がメタノールやその混合ガソリンであると孔食状の腐食および白錆が発生してしまうものであった。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明は従来の燃料タンク用防錆鋼板にはこのような燃料が低級アルコールやその混合ガソリンであると腐食の問題があつた点に鑑み、燃料がガソリンの場合はもとより、低級アルコールやその混合ガソリンであつても腐食が問題にならない燃料タンク用防錆鋼板を提供するものである。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは上記のような防錆鋼板を開発すべく種々検討した結果、少なくとも片面がAlまたはAl-(3~13%)Si系合金で被覆された鋼板の被覆層表面に皮膜量がクロム換算で35~70mg/m²であるクロメート皮膜を形成した防錆鋼板および少なくとも片面が0.1~1.0%のCr、0.1~1.0%のMnおよび0.1~0.5%のTiの1種または2種以上を含むAl-(3~13%)Si系合金で被覆された鋼板の被覆層表面に皮膜量がクロム換算で35~70mg/m²であるクロメート皮膜を形成した防錆鋼板が低級アルコールやその混合ガソリンに優れた耐食性を発揮することを見出し、本発明を完成したのである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明者らは低級アルコールおよびその混合ガソリンに対する表面処理鋼板の腐食性を検討した結果、AlまたはAl-Si系合金被覆鋼板が優れた耐食性を発揮するのを見出した。これは被覆層のものではAlまたはAl-Si系合金被覆鋼板の場合被覆層表面に安定な酸化皮膜が形成されているため、低級アルコールやその混合ガソリンに対して優れた耐食性を発揮するものと推定される。

しかしながらAlまたはAl-Si系合金被覆鋼板

が溶融めつき鋼板である場合、被覆層中にピンホール等のめつき欠陥が存在すると、その欠陥部から孔食状に腐食されることが判明した。またAlまたはAl-Si系合金被覆鋼板がクラッド鋼板や蒸着めつき鋼板など溶融めつき以外で製造したものである場合も白錆が発生することが判明した。

そこで本発明者らはかかる問題を解決すべく種々検討した結果、被覆層表面にクロメート皮膜を厚く、とくに皮膜量がクロム換算で35~70mg/m²と厚くなるように形成すればよいことを見出したのである。ここでクロメート皮膜の皮膜量がクロム換算量で35mg/m²未満であると、鋼板を純低級アルコール、例えば純メタノールに浸漬した場合孔食状の腐食や白錆が発生しやすくなり、燃料タンク材料として十分な耐食性が得られず、また70mg/m²を越えると、耐食性の点では問題はないが、コストが上昇し、燃料タンクに組み立て時の半田付性が低下してしまう。

クロメート皮膜は従来の公知組成のクロメート処理液で形成したものでよく、またその形成も浸漬、スプレー、電解、塗布など公知の方法によつたものでよい。

AlまたはAl-Si系合金被覆鋼板の種類としては上記のような皮膜量のクロメート皮膜を形成すれば、製造法に關係なく、例えば溶融めつき法、蒸着めつき法、粉末めつき法、溶融塙めつき法、非水溶液電気めつき法あるいはクラッド法で製造したものでも低級アルコールおよびその混合ガソリンに優れた耐食性を発揮することが確認された。

しかし燃料タンクに加工する際の加工性を考慮すると、Al被覆鋼板は溶融めつき法以外の方法で製造したものが好ましく、逆にAl-Si系合金被覆鋼板は溶融めつき法により製造したものが好ましい。

これはAl被覆鋼板の場合溶融めつき法により製造すると、被覆層と鋼板との界面に加工性の劣るAl-Si系合金層が厚く形成され、加工すると被覆層にクラックが発生し、その部分の耐食性が低下してしまうからである。これに対してAl-Si系合金被覆鋼板は溶融めつきの際めつき浴にSiが添加されているので、加工性の劣るAl-Fe系合金層の成長が抑制され、加工により被覆層にクラックが発生することがない。

Al-Si系合金被覆鋼板を溶解めつきにより製

造したものにする場合は被覆層がSiを3~13%含んだものにする。これは被覆層のSi量を3%未満にすると溶融めつきの際、Al-Fe系合金層の成長を充分抑制できず、13%を越えて添加しても合金層抑制効果が13%で飽和してしまうため、無駄になくなってしまうからである。

またAl-Si系合金被覆鋼板を溶融めつきにより製造したものにする場合は被覆層を上記のようにSiを3~13%含んだものにするとともに、さらに0.1~1.0%のCr、0.1~1.0%のMnおよび0.1~0.5%のTiの1種または2種以上を含んだものにするのが好ましい。これは溶融めつきの際、めつき原板よりFeがめつき浴中に溶解して、浴中に板状のFe-Al-Si系金属間化合物が生成し、これが被覆層に含まれて被覆層の加工性が低下するが、めつき浴中にCrまたはMnを添加すると、上記金属間化合物が粉状化されて、加工性が一層向上するからであり、またTiを添加すると、被覆層の結晶が微細化されて、加工性が向上するからである。被覆層中のCrおよびMn量をともに0.1~1.0%にすることは、0.1%未満では金属間化合物を充分粉末化できず、1.0%を越えて添加しても、1.0%添加の場合と金属間化合物の粉状化程度は変わらないからである。またTi量を0.1~0.5%にすることは、0.1%未満では充分な加工性向上効果が認められず、0.5%を越えて添加しても、0.5%添加の場合と加工性向上程度は同じであるからである。

次に実施例により本発明を説明する。

(実施例)

板厚0.8mmのAlキルド低炭素鋼板を素材としてまず次のように種々の被覆鋼板を製造した。

(1) 溶融Al-Si系合金めつき鋼板

鋼板を脱脂した後、温度が700°Cの50%H₂-N₂雰囲気中で30秒間焼鈍し、引続いて温度が660°Cの同雰囲気下にある下記合金めつき浴に浸漬して溶融めつきした。

(a) Al-Siめつき鋼板

Si 8.5%

残Alおよび不可避的不純物

(b) Al-Si-Crめつき鋼板

Si 8.5%

Cr 0.5%

残Alおよび不可避的不純物

(c) Al-Si-Mnめつき鋼板

Si 8.5%

Mn 0.5%

残Alおよび不可避的不純物

(d) Al-Si-Tiめつき鋼板

Si 8.5%

Ti 0.3%

残Alおよび不可避的不純物

(2) 蒸着めつき鋼板

鋼板を脱脂した後、温度が700°Cの50%H₂-N₂雰囲気中で60秒間焼鈍し、引続いて真空圧3×10⁻⁵Torr、基板温度(板温)250°C、蒸着レート1μm/minなる条件でAlを蒸着めついた。

(3) Alクラッド鋼板

鋼板を芯材に、板厚1.0mmの1100(H24) Al板を皮材に用いて、両者を脱脂後合わせて250°Cに加熱してまず圧下率70%で1次冷延を、次に350°Cで15時間拡散焼鈍を、さらに圧下率20%で2次冷延を施し、Alクラッド鋼板とした。

次に以上のようにして製造した被覆鋼板にCrO₃50g/l、H₂PO₄20g/lから成る浴温50°Cのクロメート処理浴に浸漬して、電流密度、電解時間を調節することにより皮膜量がクロム換算で10~70mg/m²のクロメート皮膜を形成した。

その後このクロメート皮膜を形成した被覆鋼板と従来の燃料タンク用鋳鋼板であるPb-8%Sn合金めつき鋼板(片面めつき付着量45g/m²)およびクロム換算で皮膜量が45mg/m²であるクロメート皮膜を有する電気亜鉛めつき鋼板(片面めつき付着量40g/m²)より幅が50mm、長さが100mmの試料を採取して、エリクセン試験機で5mm張出加工を行い、それを第1表に示すメタノールまたはメタノール混合ガソリンに室温で8箇月間浸漬することにより加工部およびその周辺の腐食状況を調査した。第1表にこの結果を示す。

第一表

区分	No.	被覆鋼板			クロメート皮膜のCr付着量 (mg/m ²)	浸漬メタノールおよびメタノール混合ガソリン			
		製造法	種類	被覆量 (g/m ²)		M15	M15-1	M100	M100-1
本発明材	1	溶融めつき	Al-8.5%Si	20	35	○	○	○	○
					70	○	○	○	○
	2	溶融めつき	Al-8.5%Si-0.5%Cr	20	35	○	○	○	○
					70	○	○	○	○
	3	溶融めつき	Al-8.5%Si-0.5%Mn	20	35	○	○	○	○
					70	○	○	○	○
	4	溶融めつき	Al-8.5%Si-0.3%Ti	20	35	○	○	○	○
					70	○	○	○	○
	5	蒸着めつき	純Al	10	35	○	○	○	○
					70	○	○	○	○
	6	クラッド	純Al	160	35	○	○	○	○
					70	○	○	○	○
本発明外材	7	溶融めつき	Al-8.5%Si	20	25	○	○	△	△
	8	溶融めつき	Al-8.5%Si-0.5%Cr	20	25	○	○	△	△
	9	溶融めつき	Al-8.5%Si-0.5%Mn	20	25	○	○	△	△
	10	溶融めつき	Al-8.5%Si-0.3%Ti	20	25	○	○	△	△
	11	蒸着めつき	純Al	10	25	○	○	▲	▲
	12	クラッド	純Al	160	25	○	○	▲	▲
従来材	13	溶融めつき	Pb-8%Sn	45	0	××	××	×××	××
	14	電気めつき	純Zn	40	45	△	△	×	×

(注1) 浸漬試験液の種類

M15 メタノール15vol%混合ガソリン

M15-1 (メタノール15vol%+水1%)混合ガソリン

M100 純メタノール

M100-1 メタノール99vol%+水1vol%

(注2) 腐食程度の評価基準

記号 腐食程度

××× 被覆層溶解

×× 全面白鏽

× 全面孔食、白鏽

記号 腐食程度

△ 一部孔食、白鏽

- ▲ 一部白錆
○ 変化なし

第1表に示すごとく、皮膜量がクロム換算で35~70mg/m²のクロメート皮膜が被覆層表面に形成された本発明のAlまたはAl-(3~13%) Si系合金被覆鋼板は純メタノール、水含有メタノールおよびメタノール混合ガソリンに対しても優れた耐食性を発揮する。これに対してクロメート皮膜が被覆層表面に形成されたAlまたはAl-(3~13%) Si系合金被覆鋼板でもクロメート皮膜量が35mg/m²未満であると、メタノール混合ガソリンに対しては良好な耐食性を発揮するが、純メタノールに対しては、軽度ではあるが、孔食あるいは白錆が発生し、腐食されてしまう。また従来の燃料

タンク用防錆鋼板であるPb-8%Sn合金めつき鋼板の場合はメタノールおよびメタノール混合ガソリンにより激しく腐食され、多量の腐食生成物が発生する。同様に電気亜鉛めつき鋼板の場合もPb-8%Sn合金めつき鋼板程ではないが、かなり腐食されてしまう。

(効果)

以上のごとく、本発明の燃料タンク用防錆鋼板は低級アルコールおよびその混合ガソリンに対して優れた耐食性を発揮し、それらの燃料用タンクに使用することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.